

УДК 666.151.1+666.1.039.2

Ю. Г. Павлюкевич, А. П. Кравчук

Белорусский государственный технологический университет

**ПОЛУЧЕНИЕ УПРОЧНЕННЫХ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ
ТОНКИХ НОМИНАЛОВ**

Разработана экспериментальная установка для формирования стекол тонких номиналов методом вертикального вытягивания вниз. Изучены характер и продолжительность переходных процессов в зоне формирования листовых стекол толщиной менее 2 мм на стабильность их геометрических параметров и физико-химические свойства, определены температурно-временные режимы вытягивания листовых стекол тонких номиналов. Выявлено, что их формирование целесообразно осуществлять в интервале температур 840–850°C (вязкость стекла $10^{4.8}$ – 10^5 Па·с), поскольку стягивающее воздействие сил поверхностного натяжения не приводит к значительному сужению ленты стекла. По показателям качества поверхности вытянутые в температурном диапазоне 840–850°C стекла приближаются к флоат-стеклу, характеризуясь при этом более низкой толщиной (менее 0,5 мм). Повышение температуры до 900–950°C (в зоне активного формирования) обуславливает снижение качества поверхности и существенное сужение ленты стекла за счет сил поверхностного натяжения. При формировании ленты стекла в диапазоне температур 800–750°C на валах тянущего устройства требуется прикладывать большие усилия. Это снижает эффективность процесса.

Проведены исследования по упрочнению листовых стекол тонких номиналов, в результате которых показано, что низкотемпературная ионообменная обработка в расплаве KNO_3 при температуре 400–500°C обеспечивает существенное повышение прочности, микротвердости и термостойкости стекол. Определяющее влияние в этом температурном интервале на свойства стекол оказывает концентрация ионов K^+ , которые при обработке диффундируют на глубину 10–15 мкм в поверхностный слой стекла и обуславливают возникновение высоких значений напряжений сжатия.

Ключевые слова: вертикальное вытягивание, листовое стекло, упрочнение, низкотемпературный ионный обмен, селитра калиевая, диффузия, микротвердость, термостойкость, ударная прочность.

Yu. G. Pavlyukevich, A. P. Kravchuk

Belarusian State Technological University

**PRODUCTION OF TOUGHENED SHEET GLASSES
OF THIN NOMINALS**

An experimental apparatus for forming thin nominal glass by vertical drawing has been developed. The character and duration of transients in the area of sheet glass molding with thickness less than 2 mm in the stability of their geometric parameters and physicochemical properties have been researched. The time-temperature regimes of drawing of thin nominal sheet glass have been determined. It was found that their molding should be carried out in the temperature range of 840–850°C (glass viscosity $10^{4.8}$ – 10^5 Pa·s), since the detaching effect of surface tension forces does not lead to significant narrowing ribbon of the glass. According to the parameters of glass surface quality, glass drawn in this temperature range resembles float glass to some extent. However, it is characterized by the lower thickness (0.5 mm). The temperature increase to 900–950°C (in the active forming zone) causes the decrease of the surface quality and a significant narrowing of the glass ribbon at the expense of forces of surface tension. Being formed in the temperature range of 800–750°C on the roller drawing device the glass ribbon requires more effort high. It reduces the efficiency of the process.

The researches of toughness of thin nominal sheet glass demonstrate that the low-temperature ion-exchange treatment in the KNO_3 melt at the temperature of 400–500°C causes significant increase of strength, microhardness and glass heat resistance. The concentration of K^+ ions exercises a decisive impact on glasses properties in this temperature range. Being processed the K^+ ions diffuse to a depth of 10–15 mkm of a surface layer of the glass and cause high values of compressive stress.

Key words: vertical drawing, sheet glass hardening, low temperature ion exchange, potassium nitrate, diffusion, microhardness, thermal resistance, impact resistance.

Введение. В настоящее время тонкое листовое стекло находит применение при остеклении теплиц и фасадов зданий, при изготовлении стеклопакетов, солнечных батарей, декоративных витражей, защитного и многослойного безопасного стекла [1]. Производство листового стекла тонких номиналов актуально как с точки зрения снижения материалоемкости производства, так и снижения веса изделий на их основе.

Основными методами получения стекла тонких номиналов являются флоат-способ и способ вертикального вытягивания. Однако флоат-способ имеет ограничения по минимальной толщине формируемого стекла (не менее 1 мм) и требует сложного, дорогостоящего оборудования. Кроме того, при переходе на тонкие номиналы снижается производительность вышеуказанного метода формирования и качество поверхности стекла.

Особый интерес в производстве листового стекла тонких номиналов представляет способ вертикального вытягивания вниз [2–6]. Ведущие производители листового стекла «Corning Glass Works», «Asahi Glass» и «PPG Inds. Inc.» уделяют ему значительное внимание, являясь патентодержателями большинства изобретений по этому способу.

Следует отметить, что предприятия Республики Беларусь по производству листового стекла ОАО «Гомельстекло» (флоат-метод) и ОАО «Гродненский стеклозавод» (метод проката) не смогли организовать выпуск листового стекла толщиной менее 2,5 мм из-за недостаточной изученности процесса получения стекол тонких номиналов.

Получение стекол тонких номиналов толщиной 1–2 мм следует рассматривать в непрерывной связи с возможностью их упрочнения. От решения этой проблемы зависит надежность службы стекла в изделиях и конструкциях, долговечность эксплуатации в строительстве, быту и технике.

Упрочнение стекла может быть достигнуто термической (воздушной) и химической закалкой. Термическая закалка стекла толщиной 1–2 мм невозможна или малоэффективна, поскольку требует высоких исходных температур, что в свою очередь создает трудности, связанные с возможностью искривления стекла или повреждения поверхности. Для упрочнения стекол толщиной менее 2 мм применяют химические методы и, в частности, ионный обмен.

Метод ионного обмена позволяет в 3–6 раз повысить прочность стекла, сохраняя его прозрачность. Особенно эффективно упрочнение стекла в процессе его выработки. В этом случае отпадает необходимость в нагреве стекла, тем-

пература обработки может варьироваться в широких пределах, исключается деформация ленты стекла. Одновременно с увеличением прочности стекло и изделия из него приобретают повышенную химическую прочность, термостойкость и твердость поверхности [7–10].

Основная часть. Целью работы является разработка физико-химических и технологических основ получения листовых стекол тонких номиналов (толщиной менее 2 мм) с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Для изучения процесса формирования листового стекла тонких номиналов изготовлена экспериментальная установка (рис. 1).

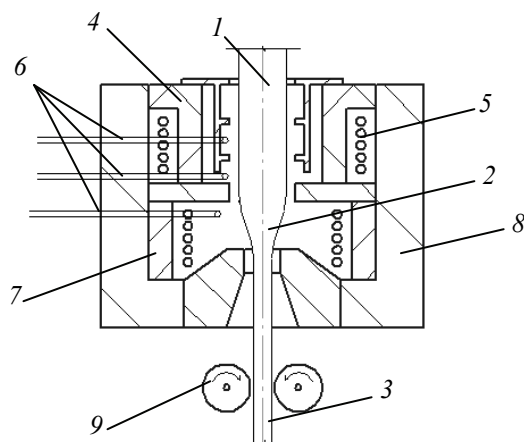


Рис. 1. Схема установки для изучения процесса формирования методом вертикального вытягивания вниз:
1 – лента стекла, подаваемая на формирование;
2 – луковица; 3 – формируемая лента стекла;
4 – верхний нагревательный блок печи;
5 – нагреватели; 6 – термопары; 7 – нижний нагревательный блок печи;
8 – огнеупорная футеровка; 9 – ролики

Формование осуществляется методом вертикального вытягивания вниз. Особенностью конструкции установки является возможность локализации теплового потока от нагревателей в небольшом объеме печи, что обуславливает градиент температур 100–150°C и позволяет утонять предварительно сформованное стекло толщиной 3–10 мм до толщины 0,2–2,0 мм.

Параметры формируемой ленты стекла определяются температурой формирования, скоростью вытягивания и скоростью охлаждения. Путем их регулирования обеспечивается минимальная величина переходной зоны и стабильность геометрических параметров ленты стекла. Стекло нагревается в печи специальной конструкции до температур 800–900°C и растягивается в непрерывную тонкую ленту стекла.

В процессе формования за счет присущей тонкому стеклу гибкости оно переводится из вертикального в горизонтальное положение. Толщина и ширина формируемой ленты стекла зависит от технологических параметров процесса (вязкости стекломассы, скорости формования ленты стекла) и конструктивных параметров установки (конструкции холодильников, размера камеры печи и т. д.).

Для проведения исследований было выбрано листовое флоат-стекло следующего химического состава, %: $\text{SiO}_2 = 72,8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$; $\text{CaO} = 9,7$; $\text{MgO} = 2,7$; $\text{Na}_2\text{O} = 13,6$.

Выявлено, что при вытягивании стекла активное формование протекает в интервале температур $840\text{--}850^\circ\text{C}$, что соответствует значениям вязкости стекла $10^{4,8}\text{--}10^5 \text{ Па} \cdot \text{с}$. В этих условиях стягивающее воздействие сил поверхностного натяжения не приводит к значительному сужению ленты стекла. Скорость формования находится в пределах значений $6\text{--}230 \text{ м/ч}$. При формовании ленты стекла при температурах $900\text{--}950^\circ\text{C}$ (в зоне активного формования) качество поверхности стекла существенно снижается. Повышение температуры в зоне формования приводит к росту температуры в зоне подготовки и увеличивает время нахождения стекла в печи с вязкостью менее $10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$, что приводит к усилению действия стягивающих сил поверхностного натяжения и существенному сужению ленты стекла (при прочих равных условиях). Кроме того, ухудшение качества поверхности формируемого стекла может быть обусловлено явлением «саморазогрева». При охлаждении горячие внутренние слои неравномерно разогревают тонкий поверхностный слой (толщина его не более $7\text{--}10\%$ толщины ленты), что приводит к повышению температуры в поверхностном слое стекла за счет теплосодержания

ее внутренних слоев. В результате происходит частичное расплавление наружного затвердевшего слоя и, следовательно, процесс формообразования в переходной зоне не заканчивается, а продолжается при дальнейшем внешнем охлаждении ленты стекла.

При формовании стекла в диапазоне температур $800\text{--}750^\circ\text{C}$ высокие значения вязкости стекла затрудняют формование. На валах тянущего устройства требуется прикладывать большие усилия, что снижает эффективность формования.

С целью оценки влияния технологических параметров на стабильность геометрических характеристик формируемой ленты стекла с помощью профилометра ПРОФИ-130 изучалось качество поверхности стекла. Результаты исследований представлены в табл. 1. Проведенный анализ качества поверхности образцов показал, что по совокупности показателей (высота неровностей, глубина впадин и высота выступов и т. д.) полученные стекла несколько уступают по качеству флоат-стеклу.

Высота неровностей, определенная по 10 точкам, для флоат-стекла составляет $0,323 \text{ мкм}$, а для тянутого стекла – $0,38\text{--}1,27 \text{ мкм}$. Причем величина этого показателя зависит от толщины формируемого стекла и с уменьшением номинала стекла возрастает. Отношение толщины формируемого стекла к величине неровностей не превышает $0,1\text{--}0,5\%$. Таким образом, полученные стекла тонких номиналов по своему качеству поверхности приближаются к флоат-стеклу и при этом обладают существенно меньшим весом.

Для повышения прочностных характеристик листовых стекол тонких номиналов в работе применяли химический метод упрочнения низкотемпературным ионным обменом в расплаве KNO_3 .

Таблица 1

Характеристика профиля поверхности образцов стекла

Показатели	Величина показателя для образца стекла					
	Флоат-стекло (образец сравнения)	1	2	3	4	5
Толщина стекла, мм	3,0	0,42	0,27	0,32	0,46	0,36
Температура формования, $^\circ\text{C}$	—	850	950	900	870	850
Класс шероховатости	12б	11а	9в	11в	12б	11а
Максимальная высота неровностей R_{max} , мкм	0,361	1,27	4,84	0,768	0,588	1,53
Высота максимального выступа R_p , мкм	0,207	0,928	4,01	0,476	0,398	1,23
Глубина впадин поверхности R_{vk} , мкм	0,107	0,229	0,578	0,225	0,144	0,194
Средний шаг неровности S_m , мкм	6,27	14,6	8,35	7,53	7,28	15,3

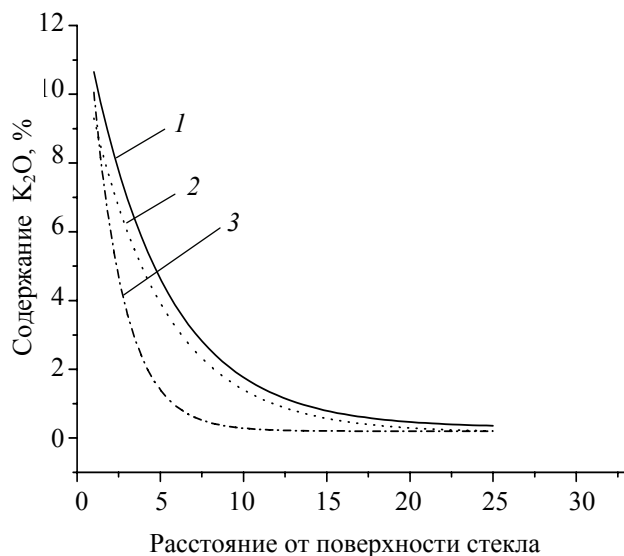


Рис. 2. Изменение содержания K_2O в поверхностном слое стекла при его ионообменном упрочнении в течение 3,5 ч при температуре: 1 – 500°C; 2 – 450°C; 3 – 400°C

Стекла обрабатывали при температуре 400–500°C в расплаве KNO_3 в течение 0,5–3,5 ч. Выбор температуры ионообменного упрочнения обусловлен тем, что, с одной стороны, ее значение должно обеспечивать получение расплава KNO_3 , с другой стороны, температура расплава не должна быть выше, чем температура стеклования, чтобы не вызывать релаксацию напряжений, возникающих в результате диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла.

В работе изучалось влияние параметров ионообменного упрочнения на глубину диффузионного слоя и величину физико-химических свойств стекол тонких номиналов.

Микроструктура и химический (элементный и оксидный) состав образцов исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM–5610 LV с системой химического анализа EDXJED–2201 JEOL (Япония).

Глубина диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла показана на рис. 2, 3.

Выявлено, что при обработке стекол расплавом KNO_3 наблюдается резкий градиент напряжений по глубине сжатого слоя. Независимо от режимов обработки характер концентрационной зависимости K^+ является экспоненциальным. Диффузия ионов K^+ осуществляется в узком поверхностном слое стекла, глубина которого не превышает 10–15 мкм. Повышение времени и температуры обработки обуславливает значительный рост концентрации ионов калия в результате обмена $Na^+ \leftrightarrow K^+$ на глубине не более 1–2,5 мкм, что, по-видимому, обусловлено

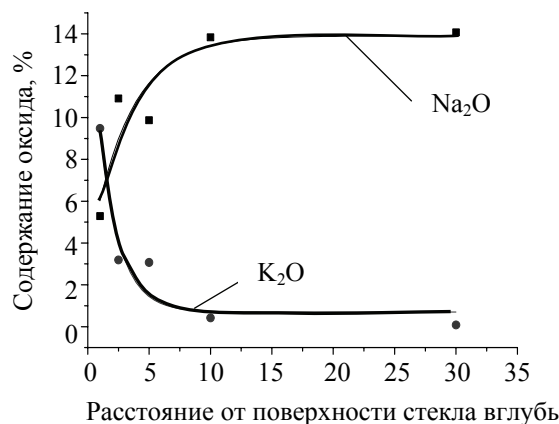


Рис. 3. Изменение содержания K_2O и Na_2O в поверхностном слое стекла при температуре 400°C и времени обработки 3,5 ч

уплотнением структуры поверхностного слоя и снижением коэффициента диффузии.

Максимальная концентрация ионов K^+ , равная 10,6%, достигается в поверхностном слое стекла при температуре 500°C и времени обработки 3,5 ч, что обуславливает возникновение высоких значений напряжений сжатия и, как следствие, прирост механической прочности стекла в 2–3 раза и термостойкости в 1,5 раза по сравнению с исходным. Сравнительная оценка физико-химических свойств стекол до и после ионообменного химического упрочнения представлена в табл. 2.

Анализ полученных данных показывает, что существенное влияние на свойства стекол тонких номиналов оказывает температура ионообменной обработки в расплаве KNO_3 . Ее повышение до 500°C и времени обработки до 3,5 ч обеспечивает существенный прирост термостойкости (260°C), микротвердости (5710 МПа) и механической прочности стекол (коэффициент упрочнения 2,8).

Закключение. Рассмотренный в работе метод вертикального формования вниз характеризуется сравнительной простотой аппаратного оформления и может быть использован при утонении листового стекла, полученного методом проката, до толщины менее 2 мм. Внедрение метода вертикального вытягивания в производство не требует значительных капиталовложений и позволит организовать выпуск покровных и предметных стекол, которые в настоящее время импортируются из-за рубежа.

Таблица 2

Физико-химические свойства стекол до и после химического упрочнения

Показатели	Исходное стекло	Стекло, обработанное при температуре (выдержка 3,5 ч)		
		400°C	450°C	500°C
Глубина диффузного слоя, мкм	–	10–15		
Термическая стойкость, %	180	210	210–220	230–260
Микротвердость, МПа	4800	5300–5418	5300–5470	5350–5710
Прочность при симметричном изгибе, МПа	95	210–220	230–250	280–290
Коэффициент упрочнения при симметричном изгибе	–	2,0	2,3	2,8
Коэффициент упрочнения по прочности на удар	–	2,0	2,3	2,8

Значительно повысить физико-химические свойства листовых стекол тонких номиналов (0,4–1 мм) возможно путем низкотемпературного ионного обмена в расплаве KNO_3 .

Одновременно с увеличением прочности утолщенные стекла приобретают высокую прозрачность (за счет снижения толщины стекла), повышенную термостойкость и твердость поверхности, что существенно расширяет область их применения.

Литература

1. Матвеев Г. М. Химические составы промышленных стекол массового производства: обзорная информация. М.: ВНИИЭСМ. Техн. информация, 1986. 68 с.
2. Гулоян Ю. А. Выработочные свойства стекол и условия механизированного формования стеклоизделий: обзор по материалам зарубеж. пат. информ. М.: ВНИИЭСМ. Техн. информация, 1975. 80 с.
3. Dockerty S. M. Controlling thickness of newly drawn glass sheet. Patent US, no. 3682609, 1972.
4. Ward G. R. Method of and apparatus for forming glass sheets by drawing downwardly. Patent US, no. 3579318, 1971.
5. Perfectionnements aux appareils et procede pour la fabricashion de panneaux de verre par etirage vers le bas // Corning Glass Works. Patent BE, no. 726512, 1972.
6. Матвеев Г. М., Олобикян Ж. А., Френкель Б. Н. Производство листового стекла и изделий из него: обзорная информация «Основные области патентной активности зарубежных стекольных фирм». М.: ВНИИЭСМ, 1974. 71 с.
7. Бутаев А. М. Прочность стекла. Ионнообменное упрочнение. Махачкала: ДГУ, 1997. 253 с.
8. Соболев Е. В. Состояние и перспективы работ по внедрению в производство ионнообменного метода упрочнения стекла // Ионный обмен в производстве стекла: сб. науч. ст. М. 1988. С. 3–4.
9. Казаков В. Д. Достижения в области разработки и усовершенствования способов упрочнения стекла. М.: ВНИИЭСМ, 1973. 72 с.
10. Быстриков А. С., И. В. Казявина. Ионный обмен в производстве стекла. М.: Наука, 1988. 96 с.

References

1. Matveev G. M. *Khimicheskie sostavy promyshlennykh stekol massovogo proizvodstva: obzornaya informatsiya* [The chemical compositions of industrial glass mass production: an overview]. Moscow, VNIIESM. Tekhn. informatsiya Publ., 1986. 68 p.
2. Guloyan Yu. A. *Vyrabotochnye svoystva stekol i usloviya mekhanizirovannogo formovaniya stekloizdeliy obzor po materialam zarubezh. pat. inform.* [Forehearth properties of glasses and conditions of the mechanized molding glassware review of materials abroad. US Pat. Inf.]. Moscow, VNIIESM. Tekhn. informatsiya Publ., 1975. 80 p.
3. Dockerty S. M. Controlling thickness of newly drawn glass sheet. Patent US, no. 3682609, 1972.
4. Ward G.R. Method of and apparatus for forming glass sheets by drawing downwardly. Patent US, no. 3579318, 1971.
5. Perfectionnements aux appareils et procede pour la fabricashion de panneaux de verre par etirage vers le bas // Corning Glass Works. Patent BE, no 726512, 1972.

6. Matveev G. M., Olobikyan Zh. A., Frenkel' B. N. *Proizvodstvo listovogo stekla i izdeliy iz nego: obzornaya informatsiya «Osnovnye oblasti patentnoy aktivnosti zarubezhnykh stekol'nykh firm»* [Production of flat glass and its products: an overview «The main areas of patent activity of foreign glass firms»]. Moscow, VNIIESM Publ., 1974. 71 p.
7. Butaev A. M. *Prochnost' stekla. Ionoobmennoe uprochnenie* [Strength of the glass. Ion-exchange strengthening]. Makhachkala: DGU Publ., 1997. 253 p.
8. Sobolev E. V. State and prospects of works by introduction to the ion-exchange strengthened glass production. *Ionnyy obmen v proizvodstve stekla: sbornik nauchnykh statey* [Ion exchange in the glass production: collection of scientific articles]. Moscow, 1988. P. 3–4.
9. Kazakov, V. D. *Dostizheniya v oblasti razrabotki i usovershenstvovaniya sposobov uprochneniya stekla* [Advances in the development and improvement of methods of the glass hardening]. Moscow, VNIIESM Publ., 1973. 72 p.
10. Bystrikov A. S., Kazjavina I. V. *Ionnyy obmen v proizvodstve stekla* [The ion exchange in the glass production]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 96 p.

Информация об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pavliukevitch@belstu.by

Кравчук Александр Петрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

Information about authors

Pavlyukevich Yuriy Gennad'yevich – Ph. D. Engineering, assistant professor, Department of Glass and Ceramics Technologies. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Kravchuk Aleksandr Petrovich – Ph. D. Engineering, senior lecturer, Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by

Поступила 16.02.2015